

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-167887

(P2001-167887A)

(43) 公開日 平成13年6月22日 (2001.6.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	B D
33/10		33/10	
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-289772(P2000-289772)  
(22) 出願日 平成12年9月25日 (2000.9.25)  
(31) 優先権主張番号 特願平11-273879  
(32) 優先日 平成11年9月28日 (1999.9.28)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007  
キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
(72) 発明者 岡田 伸二郎  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72) 発明者 坪山 明  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(74) 代理人 100096828  
弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

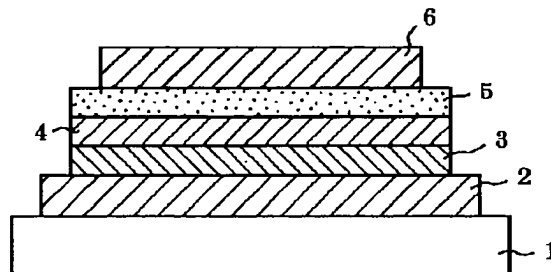
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性液晶素子及び有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低電圧で十分な発光が得られる有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 一方の電極上に分子構造中に $\pi$ 電子共鳴構造を有する導電性液晶からなるキャリア輸送層3を設け、該キャリア輸送層上に非液晶材料からなる保護層4を形成し、該保護層上に発光性有機層5を形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2枚の対向する電極間に、分子構造中に $\pi$ 電子共鳴構造を有する導電性液晶からなり、一方の電極に接して設けられたキャリア輸送層と、該キャリア輸送層に接して設けられたキャリア輸送性を備えた保護層と、該保護層に接して設けられた有機層と、を配して構成したことを特徴とする導電性液晶素子。

【請求項2】 2枚の対向する電極間に、分子構造中に $\pi$ 電子共鳴構造を有する導電性液晶からなり、一方の電極に接して設けられたキャリア輸送層と、該キャリア輸送層に接して設けられたキャリア輸送性を備えた保護層と、該保護層に接して設けられた発光性有機層と、を配して構成したことを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 前記保護層が、非液晶材料からなる請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 前記 $\pi$ 電子共鳴構造面を前記電極表面に実質的に平行に配向させた請求項2または3に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 前記キャリア輸送層が導電性液晶を真空蒸着してなる請求項2～4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 前記発光性有機層が真空蒸着により形成された請求項2～5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 前記発光性有機層がアモルファス状態である請求項2～6のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 前記導電性液晶がディスコティック液晶である請求項2～7のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】 前記キャリア輸送層と、前記保護層とは、主たる導電キャリアが同種のものである請求項2～8のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】 前記保護層は、正孔または電子のいずれかを選択的に輸送する請求項2～9のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項11】 前記発光性有機層は、アモルファス状態をなす請求項2～10のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項12】 前記導電性液晶がスメクチック液晶である請求項2～11のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項13】 前記保護層は、前記キャリア輸送層よりもバンドギャップが広い請求項2～12のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術野】本発明は、電子デバイスに応用

される導電性液晶素子、及び該液晶素子を利用した有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

## 【0002】

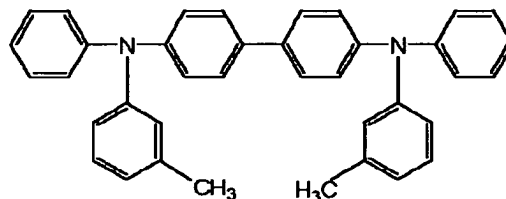
【従来の技術】有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」と記す）としては、1960年代にアントラセン単結晶などの有機固体でのキャリア注入型EL素子が詳しく研究されていた。これらの素子は単層型のものであったが、その後、Tang等は正孔注入電極と電子注入電極の間に発光層と正孔輸送層を有する積層型有機EL素子を提案した。これらの注入型EL素子の発光メカニズムは、①陰極からの電子注入と陽極からの正孔注入、②電子と正孔の固体中の移動、③電子と正孔の再結合、④生成された一重項励起子からの発光、という段階を経る点で共通する。

【0003】積層型有機EL素子の代表例としては、陽極としてガラス基板上にITO（インジウム・チン・オキサイド）膜を形成し、その上下に下記構造式で示されるTPD（N，N'-ジフェニル-N，N'-ジ（3-メチルフェニル）-1，1'-ビフェニル-4，4'-ジアミン）を約50nmの厚さで形成し、その上部に下記構造式で示されるAlq3（トリス（8-キノリノール）アルミニウム）を約50nmの厚さで形成し、さらに陰極としてAl、Li合金を蒸着することで素子を構成する。

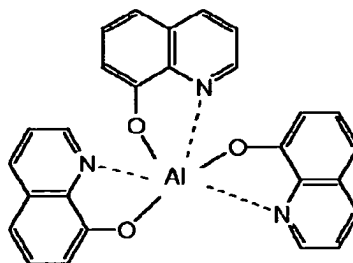
## 【0004】

## 【化1】

## TPD



## Alq3



【0005】陽極に用いるITOの仕事関数を4.4～5.0eVとすることで、TPDに対して正孔を注入し易くし、陰極には仕事関数のできるだけ小さな金属で安

定なものを選ぶ。例えば、AlとLiの合金やMgとAgの合金などである。この構成によると、5V～10Vの直流電圧の印加により緑色の発光が得られる。

【0006】また、キャリア輸送層として導電性液晶を用いた例も知られている。例えば、Nature, Vol. 371, p. 141, D. Adam et al.には長鎖トリフェニレン系化合物である、ディスコティック液晶の液晶相(Dh相)の移動度が $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ であり、メゾフェーズ(中間相、液晶相ではない)での移動度が $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ であることが報告されている。さらに、棒状液晶においても、応用物理、第68巻、第1号、p. 26, 半那純一によると、フェニルナフタレン系のスメクチックB相における移動度が $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 以上であることが報告されている。

【0007】このような液晶をエレクトロルミネッセンスに利用する試みとしては、Liquid Crystals, 1997, Vol. 23, No. 4, pp613-617, INGAH, STAPPEL et al.には、トリフェニレン系のディスコティック液晶を用いた有機EL素子が報告されている。他に、POLYMER S FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, Vol. 9, p. 443-460, 1998や、ADVANCED MATERIALS 1997, Vol. 9, No. 1, p. 48にも示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来の有機EL素子では、ITO等の電極から有機層への電子、正孔の注入効率が低く、また、有機層のキャリアの移動度が低いことから、駆動には高電界(10V/100nm)が必要であった。有機EL素子に用いる有機物はバンドギャップが約3.0eV以上と広いために伝導帯(LUMO; Lowest Unoccupied Molecular Orbital)に熱励起型の自由電子が存在せず、電流はもっぱら電極より注入されるトンネル電流によってまかなわれる。この電極からの注入効率は電極の仕事関数と有機物のLUMO, HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)の準位ギャップだけでなく、有機物の分子配列やその構造に大きく依存する面が有ることが知られている。例えば、有機物分子が結晶状態をとる場合には、微小結晶粒界がキャリアの伝導障害となるので、通常アモルファス状態で用いられるが、この場合、キャリア注入効率は低い。

【0009】従って、通常のEL素子に用いられる有機化合物(例えばTPD、 $\alpha$ -NPD(ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニル)ベンジジン)、TAZ-01(3-(4-ビフェニルイル)-4-フェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,2,4-トリアゾール)、Alq3など)は、電流量をとるためには

有機層-電極接合界面に10V/100nm程度の高電界を印加する必要があった。さらに、有機物の移動度は $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 程度であるため、電流を確保するためにも素子に高電界を印加する必要があった。

【0010】このような高電界の印加はひいては素子層厚の薄膜化につながり、電極間の電氣的短絡や容量性負荷を増大させる原因となっていた。

【0011】さらに、有機EL素子は、水の侵入や水分の影響による発光特性の劣化、駆動劣化などの耐久性が悪い。通常の有機EL素子においては、有機物積層後に金属膜を蒸着することによって陰極を形成するが、陰極に適するような仕事関数の小さな金属は酸化されやすく、耐久性が低い。また、スパッタによる保護膜を形成する場合も、その形成温度が高い場合(一般には100℃が限界である)は有機層の劣化をもたらし、また膜の応力による素子構造の破壊なども問題となっていた。

【0012】本発明の目的は、上記問題点を解決し、キャリア注入効率が高く、耐久性に富んだキャリア輸送層を備えた素子を構成し、該素子を用いて、低い印加電圧でも十分な発光が得られ、電極間のショート等がなく、長期に亘って安定で、信頼性の高い有機EL素子を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の導電性液晶素子は、2枚の対向する電極間に、分子構造中に $\pi$ 電子共鳴構造を有する導電性液晶からなり、一方の電極に接して設けられたキャリア輸送層と、該キャリア輸送層に接して設けられたキャリア輸送性を備えた保護層と、該保護層に接して設けられた有機層と、を配して構成したことを特徴とする。

【0014】また、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、2枚の対向する電極間に、分子構造中に $\pi$ 電子共鳴構造を有する導電性液晶からなり、一方の電極に接して設けられたキャリア輸送層と、該キャリア輸送層に接して設けられたキャリア輸送性を備えた保護層と、該保護層に接して設けられた発光性有機層と、を配して構成したことを特徴とする。

【0015】上記本発明の有機EL素子は、下記の各構成を好ましい態様として含むものである。前記保護層が、非液晶材料からなること。前記 $\pi$ 電子共鳴構造面を前記電極表面に実質的に平行に配向させたこと。前記キャリア輸送層が導電性液晶を真空蒸着してなること。前記発光性有機層が真空蒸着により形成されたこと。前記発光性有機層がアモルファス状態であること。前記導電性液晶がディスコティック液晶であること。前記キャリア輸送層と、前記保護層とは、主たる導電キャリアが同種のものであること。前記保護層は、正孔または電子のいずれかを選択的に輸送すること。前記発光性有機層は、アモルファス状態をなすこと。前記導電性液晶がス

メクチック液晶であること。前記保護層は、前記キャリア輸送層よりもバンドギャップが広いこと。

【0016】本発明において特徴的なのは、有機層とキャリア輸送層との間にキャリア輸送性を備えた保護層を設けたことであり、この保護層により、有機層とキャリア輸送層との界面における劣化（例えば、分子会合体（エキサイプレックス）の生成）を防止することができる。また、保護層に加えて、導電性液晶として $\pi$ 電子共鳴構造を有する導電性液晶を用いたことも特徴的であり、該導電性液晶の $\pi$ 電子共鳴構造面を電極表面に実質的に平行に配向させてキャリア輸送層とすることで、電極界面からのキャリア注入特性を改善させることができる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明において、電極に接したキャリア輸送層、即ち電荷注入層として導電性液晶を用いた機能は以下の通りである。

【0018】（1）導電性液晶は移動度として $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ を超えるものが存在する（Nature, Vol. 371, p. 141, D. Adam et al.）。

【0019】（2）導電性液晶は、温度によって相転移して高温でネマチック相もしくはディスコティックディスオーダー相等の低次の相を持つために配向性を持ち、電極表面上で配向させて用いることができる。このような配向機能により液晶相以下の相でも配向秩序を維持させることもできる。この場合には液晶相以下でも配向機能に起因する種々の機能を持たせることができる。

【0020】（3）特に、導電性液晶としてディスコティック液晶を用いた場合、ディスコティック液晶はトリフェニレンなどのコアの周囲に側鎖を構成することで液晶性を発現させているが、この側鎖は金属基板表面（ITOを含む）に対して、濡れ性が悪く液晶状態ではトリフェニレンなどのコアが電極表面に対して配向するために、コア部分の $\pi$ 電子共役面が電極表面で配向し、電極からのキャリアの受け渡しを容易にする効果がある。このことで、通常のアモルファス状態の有機化合物に比べて注入効率を高めることができる。

【0021】このように、疎水系の側鎖を持つディスコティック液晶を金属表面で配向させることにより、キャリアの電極から有機層への注入効率を改善することができる。この効果は、通常の棒状液晶においてもフェニル基やナフタレン基の配向によって同様に期待できる。

【0022】また、特に、蒸着法により液晶層を形成した場合には、蒸着時の薄膜の状態が粗であるため配向させ易い。

【0023】（4）液晶性を持つ分子は再配向処理（後処理）によって電極表面での分子配置を再構成することができるので、注入効率を改善し易い。

【0024】ここで、秩序度の高い高次の液晶相は流動

性も低く配向が難しいため、等方相まで加熱して再配向させる必要があるが、当該加熱は、液体状態の液晶材料の他の部材に対する溶解性が強いいため、素子構成上好ましくない。従って、本発明では低次の液晶相を用いることが好ましいが、低次の液晶を用いる場合には、有機層（有機EL素子においては発光性有機層）に低次の液晶が直接接触すると有機層或いは有機層界面が劣化する場合がある。

【0025】しかしながら、本発明においては、導電性液晶からなるキャリア輸送層と有機層との間に保護層を形成することで、当該劣化が防止される。

【0026】液晶を用いる場合に発光層に液晶が直接接触れる場合には発光層内に拡散した液晶分子もしくは液晶層と発光層の界面において分子会合体（エキサイプレックス）を形成する場合がある。このような分子会合体が形成されるとこの会合体が安定した電子励起種であり、発光特性を大きく変化させる原因となる。

【0027】分子会合体は励起分子と非励起分子の電荷移動もしくは励起共鳴によって生成される。この分子会合体の生成を防ぐ方法は①接触分子の励起エネルギー差を大きくする②接触分子のアクセプター性、ドナー性を同じにする③キャリアの単一化（正孔もしくは電子）④非平面構造材料の使用などが考えられるが、これまでに述べたような「液晶材料」を用いる場合には④の手段は用いることができないために①、②、③の手段を用いることが考えられる。

【0028】以下に本発明の構成を具体的に説明する。

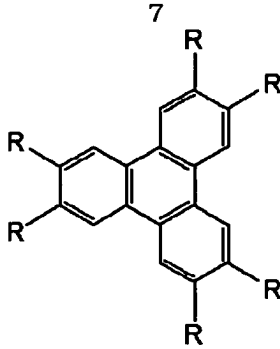
【0029】本発明において用いられる導電性液晶の $\pi$ 電子共鳴構造としては、トリフェニレン、ナフタレン、ベンゼン環などの他に、例えば、ビリジン環、ビリミジン環、ビリダジン環、ピラジン環、トロポン環、アズレン環、ベンゾフラン環、インドール環、インダゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイミダゾール環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、キノキサリン環、フェナントレン環、アントラセン環等が挙げられる。

【0030】また、本発明において導電性液晶として、好ましくはディスコティック液晶が用いられる。本発明において好ましく用いられるディスコティック液晶のコア構造としては、トリフェニレン構造や上記構造の他に、トルクセン骨格、メタルーフタロシアニン骨格、フタロシアニン骨格、ジベンゾピレン骨格、メタルーナフタロシアニン骨格、ジベンゾピレン骨格、ヘキサベンゾコロネン骨格などが挙げられる。

【0031】具体的には、例えば下記構造式で表されるHHOT（ヘキサキスヘキシロキシトリフェニレン）や、PFT-1（ヘキサキスベンタフルオロオクチロキシトリフェニレン）が好ましく用いられる。

【0032】

【化2】

HHOT R:C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OPFT-1 R:C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>O

【0033】ディスコティック液晶の相構造は、ディスコティックネマチック相、ディスコティックカラムナ相に分けることができ、ディスコティックカラムナ相はディスコティックディスオーダー相と、ディスコティックオーダー相に分けることができ、ディスコティックディスオーダー相はディスコティックオーダー相よりも低次の秩序を持っている。

【0034】移動度としてはディスコティックオーダー相を有する液晶の方が高いが、電極面からのキャリアの注入を考えると、ディスコティックディスオーダー相を有する液晶は、本発明にかかる、 $\pi$ 電子共鳴構造面を電極表面に平行に配向させることができることから、本発明においてキャリア輸送層に好ましく用いられる。

【0035】また、本発明においては、棒状骨格を有し、所定の温度範囲においてスメクチック相を示すスメクチック液晶も導電性液晶として用いることができる。特に、スメクチックE相以下の低次の相を呈するスメクチック液晶が好ましく用いられる。

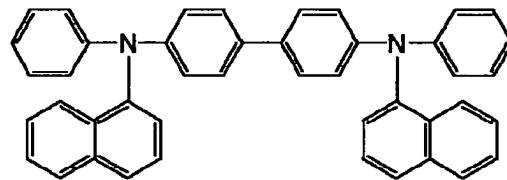
【0036】本発明にかかるキャリア輸送層は、電極上に真空蒸着によって形成することができる。蒸着後の導電性液晶はアモルファス状態、即ち等方的無定型な高配向を考えると考えられ、このような配向状態の液晶分子は、液晶相温度で配向変化を起こしやすい。よって、導電性液晶を真空蒸着してキャリア輸送層を形成した素子については、適宜加熱処理を施すことにより、容易に $\pi$ 電子共鳴構造面を電極表面と実質的に平行に配向させ、高いキャリア注入効率を得ることができる。

【0037】本発明において用いられる電極材料としては、陽極にはITOの他に、酸化インジウム、酸化錫、Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>、酸化亜鉛、ヨウ化銅、金、白金などが挙げられ、陰極にはアルカリ金属、アルカリ土類金属及びその合金であるナトリウム、カリウム、マグネシウム、リチウム、ナトリウムカリウム合金、マグネシウムインジウム合金、マグネシウム銀合金、アルミニウム、アルミニウムリチウム合金、アルミニウム銅合金、アルミニウム銅シリコン合金などが挙げられる。

【0038】本発明において用いられるキャリア輸送性を備えた保護層材料としては、使用する導電性液晶への拡散の少ない材料が望ましいことから、分子体積が大きいものが好ましく、また、素子の使用温度ではディスオーダー相以下の液晶相を持たないこと、さらには非液晶材料であることが望ましい。また、本発明における保護層は、キャリア輸送層と主たる導電キャリアが同種のものであることができる。そして、保護層は、キャリアとして正孔（ホール）又は電子のいずれかを選択的に輸送可能とすることができる。また、保護層のバンドギャップは、キャリア輸送層のそれよりも広く構成することができる。

【0039】保護層を構成し得る具体的化合物としては、以下のものが挙げられる。尚、以下の化合物は、上述した分子会合体の生成を防ぐ方法の①、②、③の少なくとも一つを満足するものとして採用される。 $\alpha$ -NPD（下記構造式で表される）

【0040】

【化3】  
 $\alpha$ -NPD

【0041】1-TANTA：4，4'，4"-トリス（1-ナフチルフェニルアミノ）トリフェニルアミン  
2-TANTA：4，4'，4"-トリス（2-ナフチルフェニルアミノ）トリフェニルアミン  
TCTA：4，4'，4"-トリス（N-カルバゾイル）トリフェニルアミン  
p-DPA-TDAB：1，3，5-トリス〔N-（4-ジフェニルアミノフェニル）フェニルアミノ〕ベンゼン  
TDAB：1，3，5-トリス（ジフェニルアミノ）ベンゼン  
TDATA：4，4'，4"-トリス（ジフェニルアミノ）トリフェニルアミン  
TDAPB：1，3，5-トリス〔（ジフェニルアミノ）フェニル〕ベンゼン

【0042】また、本発明の有機EL素子において発光性有機層に用いられる材料としては、Alq<sub>3</sub>の他に、BeBq（ビス（ベンゾキノリノラト）ベリリウム錯体）、DTVBi（4，4'-ビス（2，2'-ジプロピルビニル）-ビフェニル）、Eu（DBM）<sub>3</sub>（Phen）（トリス（1，3-ジフェニル-1，3-プロパンジオール）（モノフェナントロリン）Eu（II））、さらには、ジフェニルエチレン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、ジアミノカルバゾール誘導体、ビ

スチリル誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、芳香性ジアミン誘導体、キナクリドン系化合物、ペリレン系化合物、オキサジアゾール誘導体、クマリン系化合物、アントラキノン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体(DPVBi)、オリゴチオフェン誘導体(BMA-3T)などが挙げられる。これらの材料は、真空蒸着法によってアモルファス状態で好ましく積層される。

【0043】図1に本発明の有機EL素子を透明基板上に形成した一実施形態の基本構成の断面模式図を示す。10  
 図中、1は透明電極、2は陽極、3はキャリア輸送層、4は保護層、5は発光性有機層、6は陰極である。本実施形態では、キャリア輸送層3を陽極2の界面に設けた例(用いた導電性液晶が、HOMOがITOのエネルギー準位と近接して正孔輸送性の液晶)を示したが、電子輸送性の導電性液晶を陰極6の界面に設けても同様の効果(電極からのキャリア注入の改善)があると考えられる。

【0044】

【実施例】(実施例1、比較例1)図2に示す断面構造の有機EL素子を作製した。図中、図1と同じ部材には同じ符号を付した。また、5a~5cはそれぞれ異なる色の発光性有機層である。

【0045】以下に作製工程を示す。

【0046】ガラス基板1上に正孔注入用陽極2として、ITO膜を、基板温度を200℃、Inが90%でSnが10%のターゲットを用いてArガスを200sccm、O<sub>2</sub>ガスを3sccm導入してスパッタ成膜した。スパッタ成膜後の仕事関数は約4.35eVであるが、このITO膜を低圧水銀ランプを用いてUV光照射して仕事関数を4.6eVに高めて用いた。厚さは70nmであった。

【0047】上記基板を $2.66 \times 10^{-3}$ Pa以下に減圧した真空槽内に設置し、抵抗加熱蒸着法により厚さ約50nmのHHOTを成膜し、キャリア輸送層3とした。蒸着圧力は $1.33 \times 10^{-3}$ Paで約0.1nm/secの蒸着レートで蒸着した。HHOTの移動度はタイムオブフライト法によると約70℃以下では $1 \times 10^{-3}$ cm<sup>2</sup>/Vsecであった。HHOTは65℃で結晶相からディスコティックディスオーダー相へ相転移し、98℃で液晶相から等方相へ相転移を起こす。

【0048】キャリア輸送層3上には、保護層4としてα-NPDの蒸着層を厚さ50nmになるように、蒸着圧力を $1.33 \times 10^{-3}$ Paで約0.1nm/secの蒸着レートで真空蒸着により形成した。

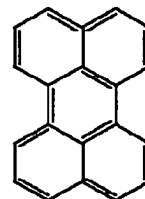
【0049】発光性有機層5a~5cはそれぞれ異なる発光波長となるように、マスク蒸着により異なる有機層を形成した。有機層のホスト材料としては、Alq3を用い、中心波長として該Alq3単独の層、ドーピング材料として5重量%のペリレンを用いて発光波長を短波

長側にシフトさせた層、5重量%のDCM(スチリル系色素)を用いて発光波長を長波長側にシフトさせた層、をそれぞれ形成した。この発光性有機層5a~5cの膜厚は50nmとし、真空蒸着によって保護層4上に形成した。蒸着圧力は $1.33 \times 10^{-3}$ Paで、約0.1nm/secの蒸着レートで蒸着した。上記ペリレン、DCMの構造式を以下に示す。

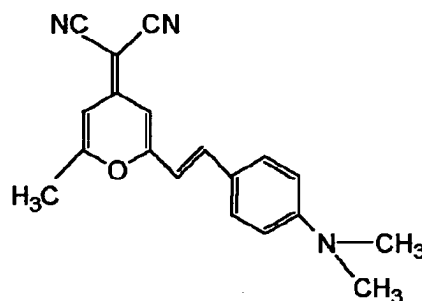
【0050】

【化4】

ペリレン



DCM



【0051】さらに、上記発光性有機層5a~5c上に陰極6として、AlLi合金(Li1.8重量%)膜を50nmの厚さに真空蒸着した上にAl層を150nmの厚さに真空蒸着し、実施例1の有機EL素子を得た。

【0052】α-NPDの保護層を形成しない以外は上記実施例1と同様の工程で比較例1の有機EL素子を作製した。

【0053】得られた実施例1、比較例1の有機EL素子をそれぞれ65℃に昇温することで素子に流れる電流量を増加させ、エレクトロルミネッセンス発光を実現することができた。実施例1の素子は、比較例1の素子に比べて素子に流れる電流量が大幅に増加し、これに伴い発光量も増加した。このような電流量の増加は液晶層と連続する他層の界面状態に依存しているものと考えられ、本発明の如く保護層を導入することで改善することができたと考えられる。

【0054】本実施例において、保護層を導入したことで電流量が改善された原因としては、Alq3のような球状の分子は液晶層中に拡散しやすく、界面にキャリアトラップを形成しやすいのに対し、α-NPDのような嵩高い分子の場合には、液晶層中への拡散が抑制され、

キャリア伝導を阻害しないということが考えられる。実  
施例1と比較例1のそれぞれの電流密度を以下に示す。  
電界強度は8V/100nmである。

\*【0055】  
【表1】

	素子構成	温度 (℃)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	HHOTの相
実施例1	ITO/HHOT/ $\alpha$ -NPD/Alq3 /AlLi	30	8.0	結晶相
		65	300.0	ディスコティック ディスオーダー相
比較例1	ITO/HHOT/ Alq3/AlLi	30	0.1	結晶相
		65	2.0	ディスコティック ディスオーダー相

【0056】表1からも明らかなように、実施例1、比較例1のいずれの素子においても65℃において電流値が増加するが、この時、ITO電極上ではHHOTのディスコティックカラムが電極表面に対してほぼ垂直に配向していた（再配向効果：陰極金属を10nmで蒸着したサンプルを直交偏光子を有する偏光顕微鏡下で観察して確認した。HHOTの層厚が150nmの時も同様）。また、電流値の増加は70℃以上でも維持されていた。

【0057】（実施例2、比較例2、比較例3）HHOTの厚さを約20nmとし、陰極のAlLi層を厚さ10nmとする以外は実施例1と同様の工程で実施例2の有機EL素子を作製した。また、比較例2、3としてHHOT層を形成せず、 $\alpha$ -NPD層の厚さを約60nm及びAlq3層の厚さを約60nmとした有機EL素子を作製し、本実施例の素子と併せて電流量の温度依存性を図3に示す。本実施例の素子には7.8V/100nm、比較例2の素子には7.5V/100nm、比較例3の素子には7.8V/100nmの電界が印加されている。

【0058】図3から明らかなように、本発明の素子で※

※は、HHOTが液晶相温度で再配向して素子の電流値が大幅に増加していることがわかった。

【0059】（実施例3、比較例4）導電性液晶としてHHOTの代わりにPFT-1を用い、陰極のAlLi層を厚さ10nmとする以外は実施例1と同様の工程で実施例3の有機EL素子を作製した。PFT-1は蒸着圧力が $1.33 \times 10^{-3}$ Paで蒸着レートが約0.1nm/secの条件で、真空蒸着により20nmの厚さに成膜した。PFT-1の相転移は54.7℃で結晶相からディスコティックディスオーダー相（液晶相）へ相転移し、133.1℃でディスコティックディスオーダー相から等方相に相転移する。

【0060】また、 $\alpha$ -NPD層を形成しない以外は、同様の工程で比較例4の有機EL素子を作製した。

【0061】得られた実施例3、比較例4の素子をそれぞれ60℃に加温して用いることでエレクトロルミネセンス発光を得ることができた。各素子の電流量を表2に示す。電界強度は10V/100nmである。

【0062】

【表2】

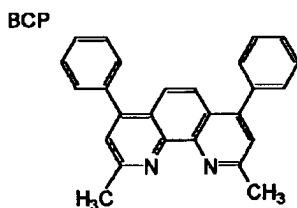
	素子構成	温度 (℃)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	PFT-1の相
実施例3	ITO/PFT-1/ $\alpha$ -NPD/Alq3 /AlLi	30	0.1	結晶相
		60	15.0	ディスコティック ディスオーダード相
比較例4	ITO/PFT-1/ Alq3/AlLi	30	0.1	結晶相
		60	9.5	ディスコティック ディスオーダード相

【0063】表2からも明らかなように、実施例3、比較例4のいずれの素子においても60℃において電流値が増加するが、この時、ITO電極上ではPFT-1のディスコティックカラムが電極表面に対してほぼ垂直に配向していた（再配向効果：陰極金属を10nmで蒸着したサンプルを直交偏光子を有する偏光顕微鏡下で観察して確認した。PFT-1の層厚が150nmの時も同様）。また、電流値の増加は70℃以上でも維持されていた。

【0064】（実施例4）陰極側に液晶性電子注入層を設け、この液晶性電子注入層と発光層の間に正孔ブロッキング層を用いた素子について説明する。正孔ブロッキング材料としてはBCP（2，9-ジメチル-4，7-ジフェニル-1，10-フェナントリン、構造を下記に示す）を用いた。

【0065】

【化5】



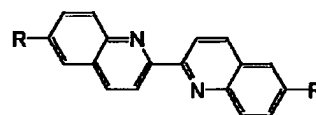
【0066】具体的な素子構成としてはITO電極上に $\alpha$ -NPDの蒸着層を厚さ50nmになるように、蒸着圧力を $1.33 \times 10^{-3}$ Paで約0.1nm/secの蒸着レートで真空蒸着により形成し、その上に連続してAlq3の蒸着層を同様の条件で50nmの膜厚に形成した。続いてBCP蒸着層を上記条件で約7nmの膜厚に形成した。最後に電子注入層としてQQ77a（以下に構造を示す）を上記条件で15nmの厚さに蒸着形成\*

\*した。さらに陰極電極としてAlLi（Li：0.8重量%）を10nm、Alを150nm蒸着形成した。

【0067】

【化6】

QQ77a



R: C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>

【0068】このような素子構成の場合には、陰極・陽極間に電圧を印加した場合においてITOの仕事関数が4.7eVであるのに対し、 $\alpha$ -NPD、Alq3、BCPのHOMOレベルがそれぞれ5.4eV、5.8eV、6.5eV程度であるためにITO電極から注入された正孔はAlq3/BCP層で蓄積され、BCP/QQ77a界面層、QQ77a層へは移動しない。

【0069】一方、陰極から注入された電子は $\alpha$ -NPD、Alq3、BCPのLUMOレベルがそれぞれ2.5eV、2.9eV、3.2eV程度であるためにQQ77a層を通過した後にBCP、Alq3層を通過した後に $\alpha$ -NPD層でブロックされるために効率よくAlq3分子の励起分子が形成され発光を取り出すことができる。

【0070】このときにQQ77aによって注入が促進された電子はAlq3層に供給されるが、正孔はQQ77a層に到達しないためにQQ77a分子のエキシマーないしBCPとのエキサイプレックスを形成することなく効率を向上させることができる。

【0071】次にBCPのある場合とない場合の発光効率の比較を示す。

ITO/ $\alpha$ -NPD/Alq3/BCP/QQ77a/AlLi/Al

...7.9lm/W

ITO/ $\alpha$ -NPD/Alq3/QQ77a/AlLi/Al

...3.0lm/W



【0072】QQ77aは室温では過冷却相としての液晶相を有する。ITO/ $\alpha$ -NPD/Alq3/QQ77a/AlLi/Alという構成においてはITO/ $\alpha$ -NPD/Alq3/AlLi/Alに比べて電極間の\*

ITO/ $\alpha$ -NPD/Alq3/QQ77a/AlLi/Al

…140mA/cm<sup>2</sup>(10V); 総厚115nm

ITO/ $\alpha$ -NPD/Alq3/AlLi/Al

…60mA/cm<sup>2</sup>(10V); 総厚100nm

【0074】このような電子注入改善効果を発光効率の改善によりよく結びつけるために本実施例の保護層を用いた。ここで用いたBCPはアクセタ性を持つ点でQQ77aと共通し、バンドギャップもQQ77aより若干広い(QQ77aは約3.1eV、BCPは約3.3eV)のでよりよく保護層として機能している。

【0075】作用の個所で述べた三要素のいずれかが実現されることでこのような効率アップの効果が認められている。

【0076】

【発明の効果】本発明の有機EL素子においては、有機層とキャリア輸送層界面の劣化が抑制されることとなり、有機層を発光層として構成した場合、低い電圧印加によって十分な発光が得られ、消費電力が低減され、電極間のショート等が防止された、信頼性の高い有機EL素子が提供できる。

【0077】本発明により提供される導電性液晶素子、及び有機EL素子は、有機EL素子としての利用はもち※

\*電界強度は弱くなっているにもかかわらず同一電圧での電流密度が明らかに増加している。

【0073】

※ろんのこと、長期間に亘り安定した特性を発揮することが要求される光センサ、光導電体(複写機ドラム)、有機半導体素子(有機TFT)、温度センサ、空間変調素子などの電子デバイスに応用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の一実施形態の基本構成を示す断面模式図である。

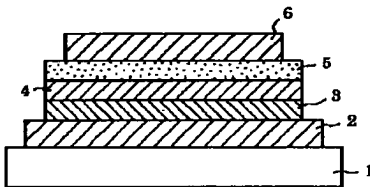
【図2】本発明の実施例で形成した有機EL素子の断面模式図である。

【図3】本発明の実施例2、比較例2、3の有機EL素子の電流量の温度依存性を示す図である。

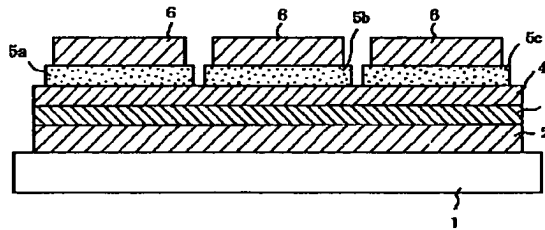
【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 陽極
- 3 キャリア輸送層
- 4 保護層
- 5, 5a~5c 発光性有機層
- 6 陰極

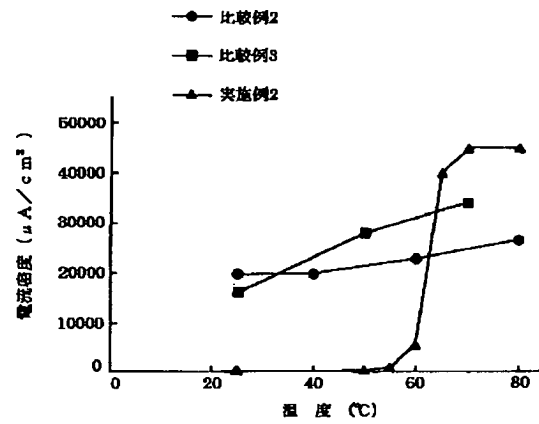
【図1】



【図2】



【図3】




---

フロントページの続き

(72)発明者 森山 孝志  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
 ノン株式会社内

(72)発明者 滝口 隆雄  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
 ノン株式会社内

(72)発明者 水谷 英正  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
 ノン株式会社内